

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**VOLUMETRIJSKA SVOJSTVA VODENIH OTOPINA 1,2-DIMETILIMIDAZOLIJEVOG KLORIDA PRI RAZLIČITIM TEMPERATURAMA**

**ZAVRŠNI RAD**

**MATEO GLUMAC**

**Matični broj: 246**

**Split, rujan 2016.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE**

**KEMIJA**

**VOLUMETRIJSKA SVOJSTVA VODENIH OTOPINA 1,2-  
DIMETILIMIDAZOLIJEVOG KLORIDA PRI  
RAZLIČITIM TEMPERATURAMA**

**ZAVRŠNI RAD**

**MATEO GLUMAC**

**Matični broj: 246**

**Split, rujan 2016.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**

**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMISTRY**

**CHEMISTRY**

**VOLUMETRIC PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS  
OF 1,2-DIMETHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE AT  
DIFFERENT TEMPERATURES**

**BACHELOR THESIS**

**MATEO GLUMAC**

**Parent number: 246**

**Split, September 2016**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu  
Preddiplomski studij kemije

**Znanstveno područje:** Prirodne znanosti

**Znanstveno polje:** Kemija

**Tema rada** je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta

**Mentor:** Izv. prof. dr. sc. Renato Tomaš

**Pomoć pri izradi:** Izv. prof. dr. sc. Renato Tomaš

### VOLUMETRIJSKA SVOJSTVA VODENIH OTOPINA 1,2-DIMETILIMIDAZOLIJEVOG KLORIDA PRI RAZLIČITIM TEMPERATURAMA

Mateo Glumac, 246

#### Sažetak:

U ovom radu korištenjem preciznog mjerača gustoće Anton-Paar DMA 4500M izmjerene su gustoće vodenih otopina 1,2-dimetilimidazolijevog klorida, MImCl u temperaturnom području ( $5 - 30^{\circ}\text{C}$ ) s korakom od  $5^{\circ}\text{C}$  u području koncentracija od  $\sim 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$  do  $\sim 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Dobiveni eksperimentalni podaci korišteni su za izračun volumetrijskih parametara MImCl u vodi, kao što su prividni i parcijalni molarni volumeni. Korištenjem Massonove jednadžbe određeni su prividni granični molarni volumen i interakcijski koeficijent za proučavani sustav (MImCl + voda). Određena je prividna granična molarna ekspanzibilnost za MImCl u vodi pri svim radnim temperaturama – ti su podaci dali uvid u svojstva MImCl u vodi.

**Ključne riječi:** 1,2-dimetilimidazolijev klorid, voda, ionske tekućine, volumetrijska svojstva

**Rad sadrži:** 48 stranica, 24 slike, 10 tablica, 0 priloga, 43 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** Hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. Izv. prof. dr. sc. Marija Bralić – Predsjednik
2. Doc. dr. sc. Damir Barbir – Član
3. Izv. prof. dr. sc. Renato Tomaš – Član-mentor

**Datum obrane:** 30.9.2015.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf) formatu i pohranjen** u knjižnici Kemijско-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35, Split

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

University of Split  
Faculty of Chemistry and Technology Split  
Undergraduate study of Chemistry

**Scientific area:** Natural Sciences

**Scientific field:** Chemistry

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, University of Split, session no. 4.

**Mentor:** Renato Tomaš --PhD, Associate Professor

**Technical assistance:** Renato Tomaš --PhD, Associate Professor

### VOLUMETRIC PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF 1,2-DIMETHYLIMIDAZOLIUMCHLORIDE AT DIFFERENT TEMPERATURES

Mateo Glumac, 246

#### **Abstract:**

An Anton-Paar DMA 4500M densimeter was used to measure the density for aqueous solutions of 1,2-dimethylimidazolium chloride (MImCl) in the temperature range (5 – 30°C) in steps of 5°C covering the concentration range of investigated ionic liquid (~0,005 mol dm<sup>-3</sup> do ~0,1 mol dm<sup>-3</sup>). The experimental data were used to calculate the apparent molar volumes and the partial molar volumes. The volumetric data have been analyzed using Masson's equation. The limiting apparent molar volume or partial molar volume at infinite dilution, and the slope of Masson's equation at different temperatures for MImCl in water have been interpreted in terms of ion-ion and ion-solvent interactions, respectively. In addition, the limiting apparent molar expansibility value indicate structure making properties of MImCl in water.

**Keywords:** 1,2-dimethylimidazolium chloride, water, ionic liquids, volumetric properties

**Thesis contains:** 48 pages, 24 figures, 10 tables, 0 supplements, 43 references

**Original in:** Croatian

#### **Defence committee:**

1. Marija Bralić-PhD, Associate Professor – Chair person
2. Damir Barbir-PhD, Assistant Professor – Member
3. Renato Tomaš -PhD, Associate Professor - Member-Supervisor

#### **Defence date:**

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35, Split.

Završni rad izrađen je u Zavodu za fizikalnu kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Renata Tomaša, u razdoblju od svibnja do rujna 2016. godine.

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Renatu Tomašu na pomoći i savjetima pruženim pri izradi ovog završnog rada.

Mateo Glumac



### **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA:**

1. Izmjeriti gustoće 1,2-dimetilimidazolijevog klorida (MImCl) u vodi u području molaliteta od  $\sim 0,005$  do  $\sim 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$  pri različitim temperaturama ( $\Theta = 5, 10, 15, 20, 25$  i  $30^\circ\text{C}$ ).
2. Odrediti parcijalne molarne volumene vode i MImCl pri različitim temperaturama.
3. Odrediti prividni molarni volumen MImCl u vodi pri različitim temperaturama.
4. Odrediti parametre Massonove jednadžbe za MImCl u vodi pri različitim temperaturama: granični prividni molarni volumen i interakcijski koeficijent iona.
5. Odrediti prividnu molarnu ekspanzibilnost MImCl u vodi.
6. Raspraviti dobivene rezultate u svjetlu ion-ion i ion-otapalo međudjelovanja.

## **SAŽETAK:**

U ovom radu korištenjem preciznog mjerača gustoće Anton-Paar DMA 4500M izmjerene su gustoće vodenih otopina 1,2-dimetilimidazolijevog klorida, MImCl u temperaturnom području (5 – 30°C) s korakom od 5°C u području koncentracija od  $\sim 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$  do  $\sim 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Dobiveni eksperimentalni podaci korišteni su za izračun volumetrijskih parametara MImCl u vodi, kao što su prividni i parcijalni molarni volumeni. Korištenjem Massonove jednadžbe određeni su prividni granični molarni volumen i interakcijski koeficijent za proučavani sustav (MImCl + voda). Određena je prividna granična molarna ekspanzibilnost za MImCl u vodi pri svim radnim temperaturama – ti su podaci dali uvid u svojstva MImCl u vodi.

## **Ključne riječi:**

1,2-dimetilimidazolijev klorid, voda, ionske tekućine, volumetrijska svojstva.

**SUMMARY:**

An Anton-Paar DMA 4500M densimeter was used to measure the density for aqueous solutions of 1,2-dimethylimidazolium chloride (MImCl) in the temperature range (5 – 30°C) in steps of 5°C covering the concentration range of investigated ionic liquid ( $\sim 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$  do  $\sim 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). The experimental data were used to calculate the apparent molar volumes and the partial molar volumes. The volumetric data have been analyzed using Masson's equation. The limiting apparent molar volume or partial molar volume at infinite dilution, and the slope of Masson's equation at different temperatures for MImCl in water have been interpreted in terms of ion-ion and ion-solvent interactions, respectively. In addition, the limiting apparent molar expansibility value indicate structure making properties of MImCl in water.

**Keywords:**

1,2-dimethylimidazolium chloride, water, ionic liquids, volumetric properties.

# Sadržaj

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO .....	3
1.1. TERMODINAMIČKA SVOJSTVA OTOPINA.....	3
1.1.1. PRIVIDNI I PARCIJALNI MOLARNI VOLUMENI.....	8
1.1.2. EKSPANZIBILNOST, KOMPRESIBILNOST I KOEFICIJENT TOPLINSKE EKSPANZIJE .....	13
1.1.3. METODE MJERENJA GUSTOĆE .....	16
1.2. OTAPALA: SVOJSTVA I PODJELA .....	20
1.2.1. STRUKTURA VODE .....	23
1.3. IONSKE TEKUĆINE: SVOJSTVA, PODJELA I PRIMJENA.....	27
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	32
2.1. MATERIJALI .....	32
2.2. PRIPREMA OTOPINA .....	32
2.3. MJERENJA GUSTOĆE OTOPINA.....	33
2.4. REZULTATI.....	36
2.4.1. EKSPERIMENTALNI PODACI .....	36
2.4.2. RAČUNSKI-VOLUMETRIJSKI PODACI .....	39
3. RASPRAVA .....	43
4. ZAKLJUČCI.....	45
5. LITERATURA .....	46

## UVOD

Ionske tekućine (eng.: *ionic liquids*, ILs) su soli koje najčešće sadrže asimetrični organski kation i anorganski anion. Imaju jako nisko talište (ispod 100°C), a mogu biti i u tekućem agregatnom stanju pri sobnoj temperaturi (eng.: *room-temperature ionic liquids*, RTILs). ILs pokazuju izuzetna svojstva, kao što su npr.: niski tlak pare, visoka provodnost, visoka termalna stabilnost, niska toksičnost („zelene“ kemikalije) i biorazgradljivost. Zbog tih svojstava, ILs su interesantne za temeljna i primijenjena znanstvena istraživanja; danas ILs mogu poslužiti kao alternativa isparljivim i toksičnim organskim otapalima u mnogim tehnološkim i industrijskim procesima. Danas postoji široki spektar ILs s tendencijom daljnjeg razvoja novih proizvoda. Na primjer, tzv. „*task specific ionic liquids*“, TSILs su ionske tekućine posebno dizajnirane (ILs sa zadatkom; eng.: *task*) da služe kao otapalo ili prekursori u organskoj sintezi, kao reagensi ili katalizatori u mnogim reakcijama, za ekstrakciju i uklanjanje teških metala, za apsorpciju stakleničkih plinova (CO<sub>2</sub>) ili kao lijekovi.

U razvoju novih proizvoda i unaprjeđenju postojećih od presudne je važnosti raspolagati s preciznim fizikalno-kemijskim podacima. Fundamentalna istraživanja u fizikalno-kemijskom laboratoriju predstavljaju važnu kariku u kasnijim primijenjenim istraživanjima. Mjerenja gustoće i viskoznosti pri različitim temperaturama zasigurno igraju važnu ulogu u industrijskoj primjeni ILs.

Ionske tekućine zasnovane na petero-članom imidazolijevom kationu predstavljaju podvrstu brojnih ILs i predmet su brojnih istraživanja u zadnje vrijeme. Taj organski kation pokazuje nisku simetriju u odnosu na anorganski anion (npr. kloridni ion). Mogu se spomenuti neke od ILs zasnovane na imidazolijevom ionu: 1-metil-, 1,2-dimetil-, 1,3-dimetil-, 1-etil-3-metil-, 1-butil-3-metil-, 1-heksil-3-metil-, 1-oktil-3-metil-, 1-decil-3-metil-, 1-dodecil-3-metilimidazolijum, s različitom dužinom alkilnog lanca.

U ovom radu, ispitana su volumetrijska svojstva (parcijalni i prividni molarni volumen) 1,2-dimetilimidazolijevog klorida (MImCl) u vodenom mediju u ovisnosti o temperaturi i koncentraciji. Volumetrijski, tj. termodinamički parametri za MImCl u vodi dobiveni su preciznim mjerenjem gustoće korištenjem mjerača gustoće (denzitometar) Anton Paar DMA 4500M. Iz temperature ovisnosti graničnog

prividnog molarnog volumena  $\text{MImCl}$  u vodi određena je njegova molarna ekspanzibilnost.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. TERMODINAMIČKA SVOJSTVA OTOPINA

U kemiji pod pojmom otopine smatramo homogenu smjesu dvaju ili više sastojaka. Ona tvar koja otapa ostale sastojke naziva se otapalom, a tvari koje su otopljene nazivaju se otopljenim tvarima. Otopina preuzima većinu svojih svojstava od tvari koja čini većinu u smjesi, a to je otapalo, pa tako otopina preuzima i njegovo agregatno stanje. Prema tome razlikujemo krute, kapljevite i plinovite otopine. Ovisno o količini otopljene tvari otopina može poprimiti različita svojstva.<sup>1</sup>

Pošto je otopina višekomponentni sustav termodinamički se opisuje korištenjem ekstenzivnih svojstava (općenito označenih s  $E$ ). To su svojstva koja ovise o veličini sustava. Njihova ukupna vrijednost za promatrani sustav jednaka je sumi tih vrijednosti za pojedinu komponentu:

$$E = \sum_{i=1}^n E_i \quad (1)$$

gdje je  $E$  ukupna vrijednost ekstenzivne veličine (ekstenzivna veličina može biti volumen,  $V$ , Gibbsova energija,  $G$ , entalpija,  $H, \dots$ ), a  $E_i$  vrijednost ekstenzivne veličine pojedine komponente.

Sustav kojega čini samo jedna komponenta sadrži samo molekule te komponente što znači da je vrijednost bilo koje ekstenzivne veličine dana sljedećom jednadžbom:

$$E = n \times E_m \quad (2)$$

Iz ove jednadžbe vidljivo je da ekstenzivna svojstva ovise o veličini sustava. Na osnovu jednadžbe (2) definira se pojava molarne veličine čiste tvari koja čini određenu smjesu (pa tako i otopinu):

$$E_m = \frac{E}{n} \quad (3)$$

gdje je  $E_m$  molarna veličina (intenzivno svojstvo koje ne ovisi o veličini sustava). To znači da u relacijama u kojima se nalaze ekstenzivne veličine i koje vrijede za zatvorene sustave moraju vrijediti i za otvorene jednokomponentne sustave ako bi u tim relacijama ekstenzivne veličine zamijenili njihovim molarnim veličinama. Pa tako za višekomponentni homogeni sustav sastavljen od određenog broja komponenti poznate količine može se reći da njegovo stanje ovisi o tlaku ( $p$ ), temperaturi ( $T$ ) i o množini ( $n$ ) svih komponenti prisutnih u sustavu ( $n_1, n_2, \dots, n_i$ ). Dakle za ekstenzivnu veličinu vrijedi:

$$E = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i) \quad (4)$$

Ukupni diferencijal ove funkcije je:

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{T,n} dp + \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} dn_i \quad (5)$$

Za sustav u kojem su  $p$  i  $T$  konstantni vrijedi oblik jednadžbe :

$$dE = \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} dn_i \quad (6)$$

Jednadžba (6) može se integrirati. Pri integraciji se promatra promjena  $E$  pri povećanju sustava za „ $k$ “ puta. Računa se povećanje ekstenzivne vrijednosti od  $E$  do  $kE$  pri promjeni množine svake komponente od  $n_i$  do  $kn_i$  uz održavanje konstantnih uvjeta tlaka, temperature i odnosa množine u sustavu. Ovom operacijom dobije se sljedeći oblik jednadžbe:

$$E = \sum_{i=1}^k n_i \left( \frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad (7)$$

Jednadžba (7) predstavlja izraz za određivanje ekstenzivne veličine višekomponentnog sustava u kojemu član u zagradama čini parcijalnu molarnu veličinu.

$$\bar{E}_i = \left( \frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad (8)$$



Ako se uvrsti izraz (8) u izraz (7) dobijemo sljedeći oblik jednačbe:

$$E = \sum_{i=1}^k n_i \overline{E}_i \quad (9)$$

Usporedbom izraza (2) i izraza (9) vidi se da se koncept postavljen za jednokomponentni sustav zadržao i za višekomponentni sustav s jednom razlikom, a to je da je molarna veličina ( $E_m$ ) zamijenjena parcijalnom molarnom veličinom ( $\overline{E}_i$ ). Iz izraza (8) vidi se da su parcijalne molarne veličine infinitezimalne promjene neke ekstenzivne veličine s infinitezimalnom promjenom množine komponente „i“ pri uvjetima konstantnog  $p, T$  i sastava smjese. To znači da  $\overline{E}_i$  definira brzinu promjene ekstenzivne veličine dodatkom tvari „i“, pri  $p, T, n_j = \text{konst.}$  Vrijednost  $\overline{E}_i$  je onda intenzivna veličina jer ona opisuje doprinos komponente „i“ po jednom molu komponente u ukupnoj vrijednosti  $E$ . Vrijednost  $\overline{E}_i$  može biti i negativna što znači da dodatkom infinitezimalno male količine komponente „i“ dolazi do smanjenja ukupne ekstenzivne veličine sustava. Ako se ovaj zaključak uvede u izraz (9) dobije se sljedeći oblik jednačbe:

$$dE = n_1 \overline{E}_1 + n_2 \overline{E}_2 + \dots (T, p = \text{konst.}) \quad (10)$$

Iz jednačbe (10) lakše se uočava odnos neke ekstenzivne veličine i odgovarajućih parcijalnih molarnih veličina. Za slučaj kada otopina mijenja sastav dobije se sljedeći oblik jednačbe:

$$dE = dn_1 \overline{E}_1 + n_1 d\overline{E}_1 + dn_2 \overline{E}_2 + n_2 d\overline{E}_2 + \dots (T, p = \text{konst.}) \quad (11)$$

Kombiniranjem izraza (10) i (11) dobije se sljedeći izraz:

$$n_1 d\overline{E}_1 + n_2 d\overline{E}_2 + \dots = 0 (T, p = \text{konst.}) \quad (12)$$

Iz zapisa jednačbe (12) vidi se da će se parcijalna molarna veličina mijenjati u ovisnosti o promjeni sastava otopine. Uzme li se da je  $E$  jednako  $V$ , integriranjem izraza (12) moguće je tako dobiti parcijalni molarni volumen pojedine komponente ukoliko se zna parcijalni molarni volumen druge komponente. Sastavi otopine mogu se izraziti i korištenjem množinskih udjela.<sup>2</sup>

Kako primijeniti ovo teorijsko razmatranje na realni sustav? Mora se uvesti neko ekstenzivno svojstvo otopine u izvedenu jednadžbu (12). Ako se uvede Gibbsova slobodna energija koja se može povezati s maksimalnim reverzibilnim radom kojeg sustav može dati pri uvjetima konstantnog tlaka i temperature dobije se sljedeći izraz:

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad (13)$$

Iz izraza (13) vidi se da je za homogeni sustav teorijsko razmatranje dalo rezultat, jer ovaj izraz predstavlja jedan oblik Gibbs-Duhemove jednadžbe (za slučaj kada su poznati  $T$ ,  $p$  i sastav otopine). Član u zagradama jednadžbe (13) je parcijalna molarna Gibbsova energija ili kemijski potencijal ( $\mu_i$ ).

$$\bar{G}_i \equiv \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad (14)$$

Izjednačavanjem izraza (5) s diferencijalnim oblikom izraza (9) dobije se:

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{T,n} dp + \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p,n} dT - \sum_{i=1}^k n_i d\bar{E}_i = 0 \quad (15)$$

Ako se uzme u obzir da su  $p$  i  $T$  konstantni, tada se dobije izraz:

$$\sum_{i=1}^k n_i d\bar{E}_i = 0 \quad (16)$$

odnosno uvrštavanjem množinskih udjela komponenti:

$$\sum_{i=1}^k x_i d\bar{E}_i = 0 \quad (17)$$

Iz izraza (17) vidi se da su parcijalne molarne veličine ( $\bar{E}_i$ ) međusobno zavisne veličine. One ne ovise samo o množinskom udjelu komponente „i“ već i o množinskom udjelu ostalih komponenti sustava. Uvođenjem Gibbsove slobodne energije u izraz (15) dobije se izraz za Gibbs-Duhemovu jednadžbu koja se koristi pri određivanju općih relacija kod rada s otopinama:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} dT = \sum_{i=1}^k n_i d\bar{G}_i \quad (18)$$

Uvrštavanjem poznatih članova jednadžbe (18) dobiva se sekundarni oblik Gibbs-Duhemove jednadžbe i on predstavlja osnovni (fundamentalni) izraz za otopine:

$$Vdp - SdT = \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i \quad (19)$$

odnosno:

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0 \quad (20)$$

U jednadžbama (19) i (20) veličina  $S$  predstavlja entropiju.<sup>2</sup>

### 1.1.1. PRIVIDNI I PARCIJALNI MOLARNI VOLUMENI

Volumen je važna termodinamička veličina.<sup>3</sup> Spada u ekstenzivna svojstva tvari i funkcija je stanja. Ovisi o tlaku, temperaturi i sastavu:

$$V = V(T, p, n_1, n_2, \dots) \quad (21)$$

Specifični volumen je prostor koji zauzima masa određene tvari.<sup>3</sup>

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} \quad (22)$$

U kemiji je važan molarni volumen. On je definiran kao volumen koji zauzima 1 mol određene tvari (element ili spoj) pri zadanoj temperaturi i tlaku. Računa se kao molarna masa ( $M$ ) podijeljena s gustoćom ( $\rho$ ):

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (23)$$

Za slučaj kada se računa molarni volumen za smjesu tvari koristi se sljedeći izraz:

$$V_m = \frac{\sum_{i=1}^k x_i M_i}{\rho_{\text{smjese}}} \quad (24)$$

gdje je  $x_i$  množinski udio jednog od sastojaka,  $M_i$  molarna masa tog sastojka i  $\rho_{\text{smjese}}$  gustoća te smjese.<sup>3</sup>

Nakon što su definirana svojstva volumena biti će definirana svojstva volumena u smjesi. Tu važnu ulogu igraju parcijalni i prividni molarni volumeni. Parcijalni molarni volumen jedna je od parcijalnih molarnih vrijednosti otopina koja se mijenja u ovisnosti o koncentraciji. Kao što je u ovom radu u poglavlju 1.1. objašnjena centralna vrijednost kemijskog potencijala pri opisivanju otopina iste matematičke zakonitosti vrijede i za parcijalni molarni volumen koji je intenzivna vrijednost kao i parcijalna molarna Gibbsova energija. Parcijalni molarni volumen definira se kao:

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad (25)$$

Izraz (25) može se predočiti kao povećanje volumena nastalo dodatkom male količine komponente „i“ u smjesu podijeljen s brojem molova te komponente prilikom čega  $T, p$ , i množina ostalih komponenti ( $n_j$ ) se drži konstantnima. Drugi način predodžbe je da je to povećanje volumena dobiveno dodatkom 1 mola komponente „i“ u beskonačno veliki uzorak otopine. Parcijalni molarni volumen ne mora biti isti kao i volumen 1 mola čiste komponente, jer ovisi i o ostalim komponentama u toj otopini. Prema izrazu (21) vidi se da je volumen ovisan o temperaturi, tlaku i sastavu otopine. Derivacijom izraza (21) dobije se ovisnost volumena o svim parametrima:

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n} dn_i \quad (26a)$$

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \sum_{i=1}^k \bar{V}_i dn_i \quad (26b)$$

U jednadžbu (26a) uveden je izraz (25) čime je dobiven izraz (26b). Jednadžba (26b) može se pojednostavniti održavanjem temperature i tlaka konstantnima. Tada se dobije izraz:

$$dV = \sum_{i=1}^k \bar{V}_i dn_i \quad (27)$$

čijom integracijom se dobije:

$$V = \sum_{i=1}^k \bar{V}_i n_i \quad (28)$$

Jednadžba (28) pokazuje da se ukupni volumen otopine dobije zbrajanjem parcijalnih molarnih volumena svih sastojaka što odgovara i definiciji, jer se zna da se međudjelovanja komponenti otopine ne smiju zanemariti.

Parcijalni molarni volumen teoretski je vrlo jednostavan, ali u praksi njegovo određivanje je jako komplicirano. Jedna od opcija je da se drži jedan od sastojaka konstantnim dok se količina drugog sastojka mijenja u pravilnim razmacima koji

omogućuju uvrštavanje podataka u neki matematički izraz kao na primjer u sljedećoj polinomnoj funkciji:

$$V(n_1 = 1, n_2) = \bar{V}_1 + a + bn_2^{3/2} + cn_2^2 + \dots \quad (29)$$

U izrazu (29) javljaju se tri konstante ( $a$ ,  $b$  i  $c$ ) čija se vrijednost očitava s grafa. Tako se može izračunati parcijalni molarni volumen za komponentu 2:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} = \bar{V}_2 = 0 + a + \frac{3}{2}bn_2 + 2cn_2 + \dots \quad (30)$$

Kada se zna vrijednost  $\bar{V}_2$  iz izraza (28) može se doznati  $\bar{V}_1$ :

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 = \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \quad (31)$$

odnosno: <sup>4,5</sup>

$$\bar{V}_1 = V - n_2 \bar{V}_2 \quad (32)$$

Prividni molarni volumen starija je inačica parcijalnog molarnog volumena. Korišten je zbog pojednostavljivanja eksperimentalnog rada. Prividni molarni volumen ( $V_\Phi$ ) definiran je kao povećanje volumena dodatkom neke količine tvari 2 određene množine u određenu množinu tvari 1. Matematički to izgleda ovako:

$$V_\Phi = \frac{V_{\text{otopine}} - V_{\text{otapala}}}{n_{\text{otopljene tvari}}} \quad (33)$$

Vrijednosti za prividni molarni volumen mogu se naći u mnogim literaturama. Napretkom računala potreba za korištenjem prividnog molarnog volumena opada jer računala mogu s većom točnošću odrediti parcijalni molarni volumen iz grafa. Ako se u izraz (33) uvrsti već definirane vrijednosti dobije se sljedeći izraz:

$$V_\Phi = \frac{V - n_1 \bar{V}_1}{n_2} \quad (34)$$

odnosno:

$$V = n_1 \bar{V}_1^0 + n_2 V_\Phi \quad (35)$$

Izraz (35) i izraz (28) pokazuju velike sličnosti naime vidi se da je  $\bar{V}_1 = \bar{V}_1^\circ$  ako  $n_2 \rightarrow 0$  odnosno da je tada prividni molarni volumen jednak parcijalnom molarnom volumenu (granični parcijalni molarni volumen). Takva pretpostavka stvara problem, koji se daje riješiti derivacijom s obzirom na  $n_2$ :

$$\bar{V}_2 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right) = V_\Phi + n_2 \left( \frac{\partial V_\Phi}{\partial n_2} \right) (T, p, n_1 = \text{konst.}) \quad (36)$$

Ako se sada iz jednadžbe (35) izvuče  $\bar{V}_1$  i uvrsti vrijednost za  $\bar{V}_2$  iz jednadžbe (36) dobije se sljedeći izraz:

$$\bar{V}_1 = \frac{V - n_2 \bar{V}_2}{n_1} = \left( \frac{1}{n_1} \right) \left[ n_1 \bar{V}_1^0 - n_2^2 \left( \frac{\partial V_\Phi}{\partial n_2} \right) \right] \quad (37)$$

Ove dvije ovisnosti omogućuju da se poznavanjem  $V_\Phi$  kao funkcije  $n_2$  može odrediti  $\bar{V}_1$  i  $\bar{V}_2$ .<sup>4-7</sup>

Mjerenjem gustoće prilikom eksperimenta i s par jednostavnih kemijskih računa lako se dobiju vrijednosti za promjenu volumena otopine,  $dV$ . Volumen otapala dan je izrazom:

$$V_{\text{otapalo}} = n_1 \bar{V}_1^0 = n_1 \frac{M_1}{\rho_1} \quad (38)$$

Volumen otopine dan je izrazom:

$$V_{\text{otopine}} = \frac{m_{\text{otopine}}}{\rho} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho} \quad (39)$$

gdje su  $n_1$  i  $M_1$  vrijednosti za otapalo, a  $n_2$  i  $M_2$  vrijednosti za otoplenu tvar dok je  $\rho$  izmjerena gustoća otopine. Ako se te dvije jednadžbe (38 i 39) uvrste u izraz (33) dobije se izraz (40):

$$V_\Phi = \left( \frac{1}{n_1} \right) \left[ \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho} - \frac{n_1 M_1}{\rho^\circ} \right] \quad (40)$$

odnosno:

$$V_{\Phi} = \frac{n_1 M_1 (\rho^{\circ} - \rho)}{n_2 \rho \rho^{\circ}} + \frac{M_2}{\rho} \quad (41)$$

Izraz (41) može se pojednostavniti ako se uzme da je  $n_2 = b$  (molalitet), a da je množina vode u 1000 grama otapala ( $n_1 = 1000/M_1$ ) pa potpuni izraz glasi:

$$V_{\Phi} = \frac{M_2}{\rho} + \frac{1000}{b} \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho^{\circ}} \right) \quad (42)$$

Za koncentracije elektrolita do  $\approx 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  ovisnost vrijednosti  $V_{\Phi}$  o drugom korijenu koncentracije ( $c^{1/2}$ ) može se opisati Massonovom jednađžbom:<sup>7,8</sup>

$$V_{\Phi} = V_{\Phi}^0 + S_V c^{1/2} \quad (43)$$

gdje je  $V_{\Phi}^0$  granični prividni molarni volumen i jednak je parcijalnom molarnom volumenu pri beskonačnom razrjeđenju kada  $c \rightarrow 0$ ;  $S_V$  je Massonov koeficijent koji govori o ion-ion interakcijama, a dobije se kao nagib pravca jednađžbe (43).

Vrijednost  $V_{\Phi}^0$  opisuje ion-otapalo interakcije (ionska solvatacija).



### 1.1.2. EKSPANZIBILNOST, KOMPRESIBILNOST I KOEFICIJENT TOPLINSKE EKSPANZIJE

Ekspanzibilnost i kompresibilnost su svojstva otopina kojima se opisuju promjene volumena otopine i njenih sastojaka u ovisnosti o termodinamičkim uvjetima. Ekspanzibilnost je težnja materijala prema promjeni oblika, površine ili volumena kao odgovor na promjenu temperature.<sup>9</sup> Može biti linearna, površinska i volumna. Za slučaj koji obrađuje ovaj rad radi se o kapljevitom stanju, a kapljevine poprimaju oblik posude u kojoj se nalaze pa će se dalje raspravljati samo o volumnoj ekspanziji. Ona je dana izrazom:

$$\Delta V = \alpha_v V_0 \Delta T \quad (44)$$

gdje je  $\Delta V$  nastala promjena volumena,  $V_0$  je volumen prije promjene temperature,  $\alpha_v$  je koeficijent toplinske ekspanzije, a  $\Delta T$  je promjena temperature. Preuređivanjem jednadžbe (44) dobije se izraz za frakcijsku promjenu volumena koja može pomoći kod crtanja grafova:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_v \Delta T \quad (45)$$

Ekspanzibilnost nekog materijala može se općenito izraziti kao:

$$E = \alpha_v V_0 = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (46)$$

Koeficijent toplinske ekspanzije ( $\alpha$ ) opisuje način na koji materijal mijenja oblik pri promjeni temperature. Za slučaj kapljevine volumni koeficijent toplinske ekspanzije ima oblik:

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (47)$$

U izrazu je vidljivo da se radi o izobarnim uvjetima;  $\alpha_v$  ovisi o vrsti materijala i o temperaturi. Izmjerene ( $\alpha_v$ ) moguće je pronaći u literaturi. Za slučaj dvokomponentne otopine preuređivanjem izraza (46) dobije se parcijalna molarna ekspanzibilnost ( $\bar{E}_i$ ):

$$\bar{E}_i = \left( \frac{\partial V_i}{\partial T} \right)_p \quad (48)$$

Prividna molarna ekspanzibilnost je povezana s utjecajem temperature preko prividnog molarnog volumena:

$$E_\Phi = \left( \frac{\partial V_\Phi}{\partial T} \right)_p \quad (49)$$

Parcijalna molarna ekspanzibilnost otopljene tvari i otapala povezane su s prividnom molarnom ekspanzibilnošću izrazima:

$$\bar{E}_2 = E_\Phi + b \left( \frac{\partial E_\Phi}{\partial b} \right)_{T,p} \quad (50)$$

$$\bar{E}_1 = \bar{E}_1^\circ + \left( \frac{b^2}{M_1} \right) \left( \frac{\partial V_\Phi}{\partial b} \right)_{T,p} \quad (51)$$

Pri radu parcijalna molarna ekspanzibilnost računa se iz utjecaja temperature na parcijalne molarne volumene.<sup>9-14</sup>

Kompresibilnost je svojstvo tvari da promjeni svoj volumen pod utjecajem vanjske sile. Djelovanje vanjske sile očituje se kao tlak. Kompresibilnost se izražava općim izrazom:

$$K = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right) \quad (52)$$

gdje je  $K$  kompresibilnost,  $V$  je početni volumen, a  $\partial V/\partial p$  promjena volumena u ovisnosti o tlaku. Kompresibilnost može biti adijabatska i izotermna. Ako je adijabatska onda entropija mora biti konstantna, a ako je izotermna onda temperatura mora biti konstantna.

$$K_s = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_s \quad (53)$$

$$K_v = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_v \quad (54)$$

Dalje će biti govora o izotermnoj kompresibilnosti ( $K_T$ ) jer su mjerenja u ovom radu rađena pri poznatim stalnim temperaturama. Kompresibilnost se može smatrati konstantnom za mali interval tlakova i obično pada povećanjem tlaka i raste porastom temperature. Voda radi iznimku jer njen  $K_T$  pada porastom temperature. Za malu promjenu tlaka pri konstantnoj temperaturi promjena volumena dana je izrazom:

$$\Delta V = -K_T V_0 \Delta p \quad (55)$$

Moguće je zamijetiti promjene u gustoći tvari. To je dano izrazom:

$$\Delta \rho = \rho_1 - \rho_2 = -\frac{m(V_1 - V_0)}{V_0 V_1} = -\frac{m}{V_0} \frac{\Delta V}{V} = \rho_0 K_T \Delta p \quad (56)$$

Kompresibilnost je reverzibilna pojava koja prestankom djelovanja vanjske sile vraća sustav u prvobitni položaj slično elastičnoj sili pa vrijedi:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right) = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right) \quad (57)$$

jer povećanjem gustoće vrijednost  $K_T$  opada.<sup>3,15,16</sup>

Parcijalna molarna kompresibilnost dana je izrazom:

$$K_i = -\left( \frac{\partial \bar{V}_i}{\partial p} \right)_T \quad (58)$$

Kao i kod ekspanzibilnosti parcijalna molarna kompresibilnost teško se mjeri, pa se koristi njena inačica, prividna molarna kompresibilnost:

$$K_\Phi = -\left( \frac{\partial V_\Phi}{\partial p} \right)_T \quad (59)$$

Za eksperimentalne uvjete koristi se sljedeći izraz:

$$K_\Phi = \frac{1000}{m\rho^0} (K - K^0) + KV_0 \quad (60)$$

gdje su  $K$  i  $K^0$  izotermne kompresibilnosti otopine i čistog sastojka, a  $\rho^0$  je gustoća čistog otapala.<sup>17</sup>

### 1.1.3. METODE MJERENJA GUSTOĆE

Gustoća je intenzivno svojstvo neke tvari. Definira se kao masa koja zauzima određeni prostor:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (61)$$

Gustoća je konstantna za konstantne uvjete tlaka i temperature. Zbog ovih svojstava može se iskoristiti kao pomoć pri identifikaciji nepoznate čiste tvari.<sup>18</sup>

Danas postoje brojne metode za određivanje gustoće tvari. Postoji veoma jednostavna i izravna metoda za određivanje gustoće pomoću piknometra. Piknometar je staklena posuda poznata volumena prikazana na slici 1. Piknometar se važe prazan na analitičkoj vagi da bi se utvrdila njegova masa. Potom se puni do oznake ili do vrha ovisno o izvedbi te se u njega umeće brušeni čep s provučenom kapilarom kroz koju izlazi višak kapljevine tako da u njemu ostane točno poznati volumen mjerene tvari. Piknometar se pažljivo osuši od prelivene tekućine i izvaže. Razlika masa punog i praznog piknometra daje nam masu uzorka, a volumen unesenog uzorka jednak je volumenu na koji je piknometar baždaren. Metoda s piknometrom koristi se i za mjerenje gustoće čvrstih tvari tako da se poznata masa usitnjenog čvrstog materijala stavi u prethodno izvagani piknometar. Piknometar se nadopuni s kapljevino prethodno izmjerene gustoće u tom istom piknometru. Gustoća čvrste tvari izračuna se iz gustoće korištene kapljevine, mase piknometra punjene tom kapljevino, mase piknometra s oba uzorka te mase čistog uzorka. Danas je razvijena metoda za određivanje gustoće plinova korištenjem piknometara koji reguliraju temperaturu i tlak unutar baždarenog spremnika.<sup>19,20</sup>

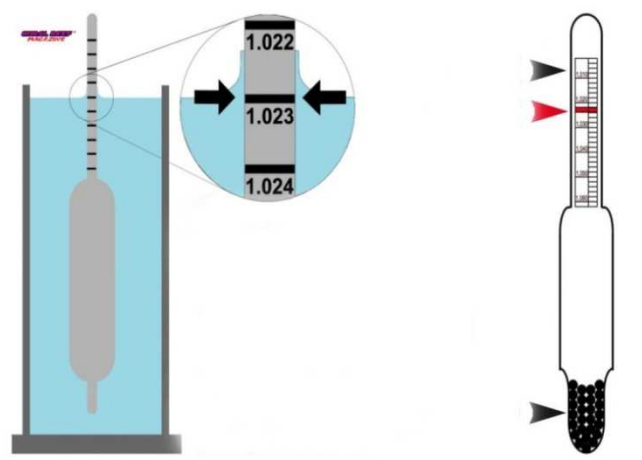


Slika 1. Piknometar

Druga metoda je metoda s aerometrom (slika 2). To je duga staklena cijev s trbuhom na jednoj strani koji sadrži uteg. Koristi se za brzo određivanje gustoće kapljevina. Mjerenje se sastoji od uranjanja aerometra u posudu pogodna oblika u kojoj se nalazi uzorak. Nakon uspostavljanja ravnoteže, razina na kojoj aerometar pliva, se očita kao gustoća mjerene kapljevine (slika 3). Princip na koji aerometar radi je princip uzgona. On počne plutati tek kada njegova težina bude jednaka sili uzgona. Što je veća gustoća uzorka manje će aerometar potonuti u uzorak.<sup>19,21</sup>



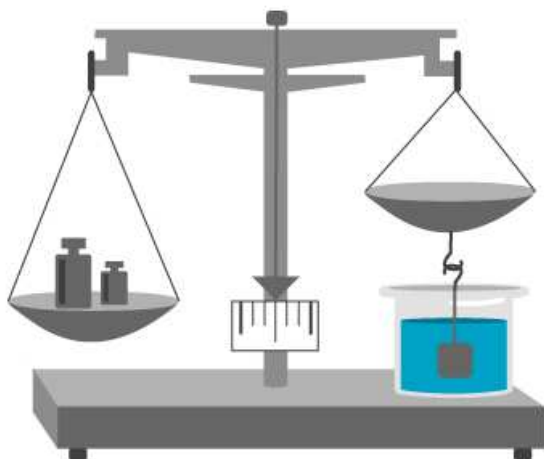
Slika 2. Aerometar



Slika 3. Metoda očitavanja rezultata mjerenja

Metoda s hidrostatskom vagom (vidi slike 4 i 5) sastoji se od veoma jednostavnih i široko dostupnih komada laboratorijske opreme. Potrebni su nam: termostatorana posuda u kojoj će se nalaziti kapljevina te komercijalna analitička vaga. Nepoznata čvrsta tvar važe se na zraku i dok je uronjena u kapljevinu poznate gustoće. Volumen te tvari jednak je razlici u izmjenjenim masama. Poznavanjem te razlike i poznavanjem gustoće korištene kapljevine omogućava lako preračunavanje potrebnog

volumena. Moguće je odrediti i gustoću nepoznate kapljevine. Ako su nam volumen, masa i gustoća korištene čvrste tvari poznati, gustoća nepoznate kapljevine može se odrediti kao gubitak težine čvrste tvari kada se uroni u kapljevinu.<sup>19,21</sup>



Slika 4. Princip rada hidrostatske vage



Slika 5. Moderna izvedba hidrostatske vage

Nadalje moguće je odrediti gustoću korištenjem refraktometrijskih metoda (slike 6 i 7). Neovisno da li se radi o jednostavnom refraktometru ili složenijoj izvedbi, svi rade na istom principu, a to je mjerenje indeksa refrakcije te uspoređivanje rezultata s rezultatima poznate gustoće. Ovo je neizravna metoda koja zahtijeva referentne uzorke kapljevine prema kojima se rade tablice iz kojih se iščitava rezultat mjerenja.<sup>21</sup>



Slika 6. Prijenosni optički refraktometar



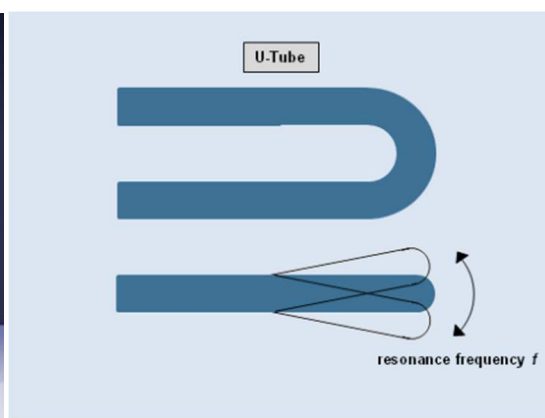
Slika 7. Digitalni refraktometar

### 1.1.3.1. METODA S OSCILIRAJUĆOM U-CIJEVI

U sljedećem poglavlju biti će opisana metoda korištena u ovom radu. Metoda s oscilirajućom U-cijevi pokazuje najveće preciznosti u mjerenju gustoće, čak do  $3 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$ . Uređaj sadrži mehanički oscilator, šuplju staklenu cijev u obliku slova U, koja vibrira na određenoj frekvenciji. Punjenje cjevčice uzorkom dovodi do promjene frekvencije. Što je veća masa uvedenog uzorka to će biti niža frekvencija na kojoj će cjevčica oscilirati. Poznavanjem ove frekvencije računalo izračuna gustoću unešenog uzorka. Ova metoda zahtijeva umjeravanje sa zrakom i destiliranom vodom. Uređaji koji koriste ovu metodu sadržavaju i ugrađene visoko-precizne termostate za održavanje temperature stalnom tijekom mjerenja. Digitalni mjerač gustoće<sup>21</sup> (denzitometar) prikazan je na slici 8, a tzv. U-cijev na slici 9.



Slika 8. Digitalni denzitometar



Slika 9. Prikaz U-cijevi

## 1.2. OTAPALA: SVOJSTVA I PODJELA

Otapala su tvari koje imaju svojstvo otapanja neke druge kemijske vrste tvoreći otopinu. Kao i otopine otapala mogu biti u svim agregatnim stanjima, ali najčešće se radi o kapljevitim otapalima. Hoće li tvar biti otapalo nekoj tvari ovisi o topljivosti. Toplјivost je dana jednadžbom:

$$\log S(V_m) = \frac{\Delta G_{\text{solv.}}}{-2,303RT} \quad (62)$$

gdje je  $S(V_m)$  entropija, a  $\Delta G_{\text{solv.}}$  je promjena Gibbsove energije prilikom otapanja. Da bi se otapanje dogodilo,  $\Delta G_{\text{solv.}}$  mora biti negativna što znači da se mora osloboditi energija. Iz izraza (62) može se zaključiti da otapanje nije kemijska reakcija već entropijsko raspršivanje otopljenih čestica u volumenu otapala. Dakle da bi se nešto otopilo energetsko stanje otoplјene tvari mora biti niže nego u njenom čistom stanju (slika 10).



Slika 10. Prikaz ulaska otoplјene tvari u strukturu otapala

Obično vrijedi da se „slično otapa u sličnome“ što znači da će se polarne tvari otapati i polarnim otapalima, a nepolarne u nepolarnim. Da li je nešto polarno ili nepolarno ovisi o dielektričnoj konstanti ili permitivnosti otapala ( $\epsilon$ ). To je broj koji nam pokazuje tendenciju otapala da poništava snagu električnog polja otoplјene tvari. Da bi otapalo bilo polarno moralo bi imati vrijednost  $\epsilon$  veći od 15. Primjeri polarnih i nepolarnih otapala dani su u tablici 1.



Tablica 1. Dielektrične konstante nekih otapala pri 25°C

Otapalo	Dielektrična konstanta	Polarnost
Voda	80,00	Polarna otapala
Metanska kiselina	58,00	
Metanol	33,00	
Etanol	24,55	
Etanska kiselina	6,20	
Aceton	21,00	
Tetrahidrofuran	7,50	
Etil acetat	6,02	
Diklormetan	9,10	Nepolarna otapala
Kloroform	4,81	
Dietileter	4,30	
Toluen	2,38	
Benzen	2,30	
Cikloheksan	2,02	
Ciklopentan	1,97	
Heksan	1,88	
Pentan	1,84	

Iz tablice 1 je vidljivo da su neka otapala polarna iako im je  $\epsilon$  manji od 15. To je rezultat drugih svojstava otapala poput dipolnog momenta koje omogućava otapalu da stvara inducirane dipole tj. jedan dio molekule otapala ima djelomično pozitivan naboj dok drugi ima djelomično negativan naboj. Ovakva struktura omogućuje otapanje polarnih tvari. Otapala se dijele i prema drugim fizikalnim svojstvima. Tako imaju podjelu i prema temperaturi vrelišta: dijele se na otapala s niskim, srednjim i visokim vrelištem. Otapala s niskim vrelištem vriju ispod 100°C, sa srednjim od 100 do 150°C i ona s visokim vriju na više od 150°C. Primjeri su dani u tablici 2.

Tablica 2. Otapala s visokim, srednjim i niskim vrelištima

Otapalo	$\theta_V/^{\circ}\text{C}$	Podjela s obzirom na temperaturu vrelišta
Pentan	36	Nisko vrelište
Aceton	56	
Metanol	65	
Heksan	69	
Benzen	80	
Voda	100	Srednje vrelište
Metanska kiselina	101	
Toluen	111	
Etanska kiselina	118	
Dimetilformamid	153	Visoko vrelište
Dimetilsulfoksid	189	
Propilen karbonat	240	

Sljedeća podjela je prema gustoći (vidi tablicu 3). Ova podjela je važna za ekstrakcijske postupke. Osim uvjeta da se otapala ne miješaju, u ovom postupku znajući gustoću može se predvidjeti koji sloj čini koje otapalo prilikom ekstrakcije. Otapala manje gustoće plivaju nad onima veće gustoće.

Tablica 3. Podjela otapala prema gustoći pri 20°C

Otapalo	Gustoća/ $\text{g mL}^{-1}$
Pentan	0,626
Heksan	0,655
Aceton	0,786
Toluen	0,867
Benzen	0,879
Voda	1,000
Etanska kiselina	1,049
Metanska kiselina	1,210
Diklormetan	1,327
Kloroform	1,498

Otapala se mogu podijeliti i prema kemijskoj strukturi molekula otapala na:

- a) molekulska otapala,
- b) ionska otapala,
- c) atomska otapala.

Molekulska otapala su najčešći tip otapala. U ovu skupinu se ubrajaju: voda, metanol, etanol, etanska kiselina itd. To su otapala koja otapaju druge tvari u strukturu koju čine njegove asocirane molekule. Ionska otapala su tvari koja otapanje vrše u ioniziranom stanju. To su jake protičke kiseline poput sulfatne i klorovodične te ionske tekućine (vidi poglavlje 1.3). Atomska otapala su otapala koja se nalaze u elementarnom obliku. Kao primjer navodi se živa koja otapa druge metale u raznim omjerima. Atomska otapala su napuštena jer rad s takvima je rizičan.<sup>21-26</sup>

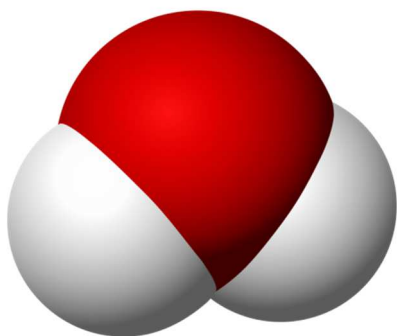
#### 1.2.1. STRUKTURA VODE

Voda je polarna anorganska tvar koja je pri sobnim uvjetima kapljevina bez okusa i mirisa, bezbojna u naznakom plavog obojenja. Naziva se i „univerzalnim otapalom“ zbog mogućnosti otapanja brojnih tvari. Zbog jednostavnosti kemijske strukture ona je najčešći spoj u prirodi (slika 11).

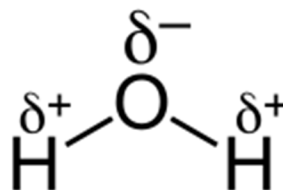


Slika 11. Voda

Molekula vode (slika 12) sastavljena je od dva atoma vodika i jednog atoma kisika. Zbog elektronegativnosti kisikov atom privlači elektronske parove koji čine vezu kisik-vodik što dovodi do parcijalno negativnog naboja na kisiku i parcijalno pozitivnih naboja na atomima vodika (slika 13).

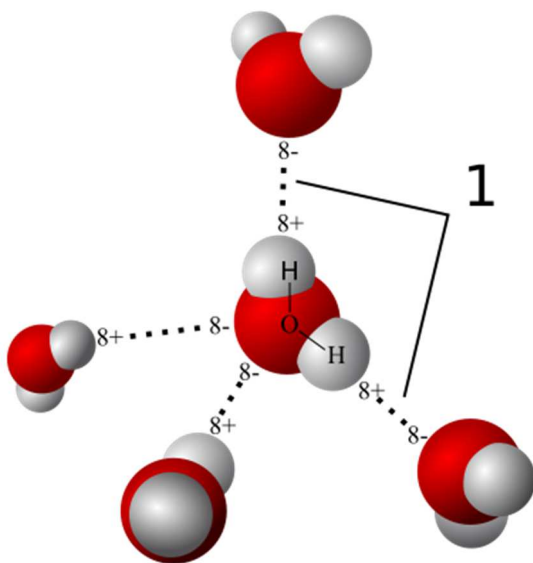


Slika 12. Model molekule vode



Slika 13. Prikaz dipolnog momenta molekule vode

Ovo svojstvo vode daje joj dipolni moment koji elektrostatski privlači druge molekule vode bliže jedna drugoj stvarajući tako gušće pakiranje molekula koje je teže razdvojiti. Posljedica je primjerice porast temperature vrelišta. Ova privlačnost znana je i pod nazivom vodikova veza (slika 14).



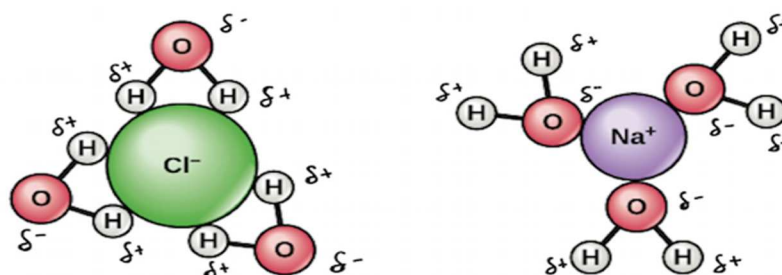
Slika 14. Prikaz nastanka vodikovih veza između molekula vode

Pošto su vodikove veze međumolekulske veze znači da nisu stalne već nastaju i brzo nestaju, ali su dovoljno jake da vodi daju njena specifična svojstva (tablica 4).

Tablica 4. Fizikalna svojstva vode

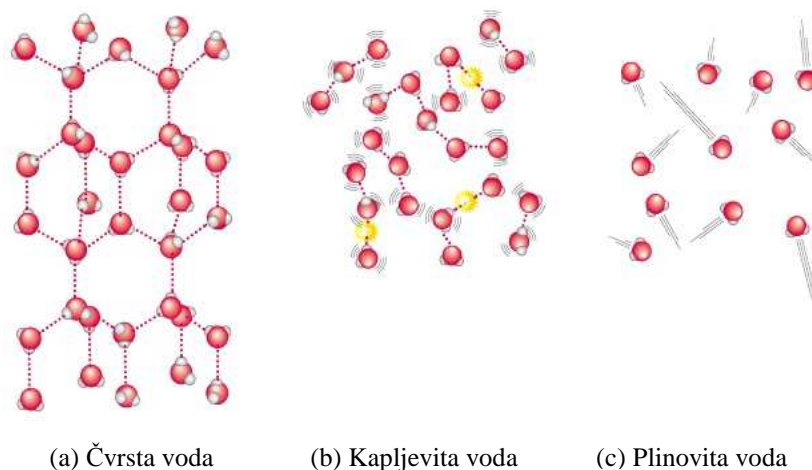
Spoj	$\theta_f/^\circ\text{C}$	$\theta_b/^\circ\text{C}$	Tlak pare /mmHg	$\rho / \text{gcm}^{-3}$	$\mu$ /mPa s	Dipolni moment /D
Voda	0	100	23,8	0,9970	0,890	1,85

Ovi podaci dani su za temperaturu od 20 °C i standardni tlak. Osim polarnosti, voda u malom broju disocira na oksonijeve i hidroksidne ione:  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ . Konstanta ionizacije vode označena je s  $K_w$  i iznosi  $1 \times 10^{-14}$  pri 25°C. Zbog svoje polarnosti voda vrlo dobro otapa ionske spojeve (vidi sliku 15) kao i ostale hidrofilne spojeve. Hidrofobni spojevi ne mogu se otopiti u vodi. Miješenjem s molekulama vode tvore nestabilnu strukturu i bivaju istisnuti iz takve strukture.



Slika 15. Prikaz solvatacije iona otopljenog natrijevog klorida

Voda u prirodi se nalazi u sva tri agregatna stanja (slika 16). U čvrstom stanju molekule vode tvore led. Led ima heksagonsku kristalnu rešetku koja u svom sastavu ima heksagonske kanaliće. Taj prazan prostor dovodi do smanjenja gustoće vode u čvrstom stanju te do povećanja njena volumena.



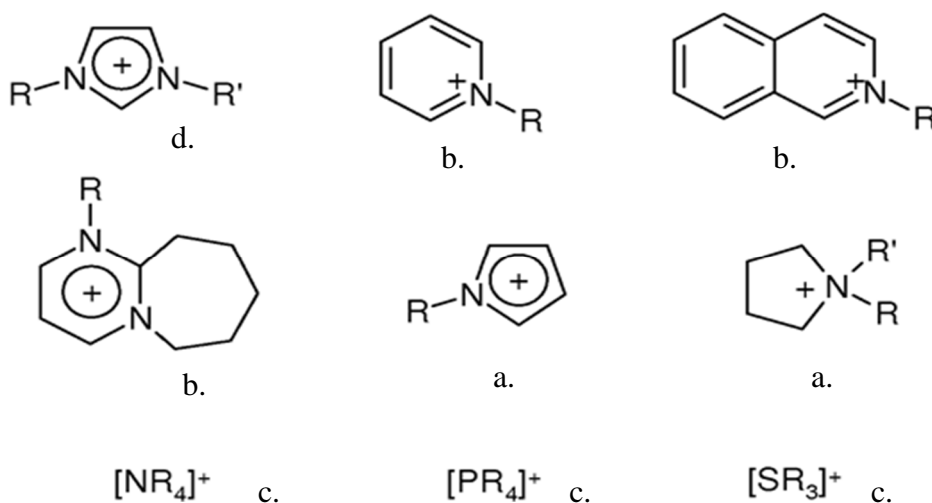
Slika 16. Prikaz molekula vode u pojedinim agregatnim stanjima

U kapljevitom stanju voda za razliku od brojnih drugih kapljevina pokazuje poprilično uređenu strukturu poput „tekućeg kristala“ što daje vodi njenu anomaliju tj. voda je gušća u kapljevitom nego u čvrstom stanju. U plinovitom stanju vodene molekule su udaljene jedna od druge i nisu povezane vodikovim vezama što nakon isparavanja dovodi do velikog povećanja volumena i pada gustoće. Uređena struktura je tako razbijena.<sup>27-30</sup>

### 1.3. IONSKE TEKUĆINE: SVOJSTVA, PODJELA I PRIMJENA

Ionske tekućine (*ionic liquids*, ILs) su soli uglavnom u tekućem agregatnom stanju, točnije soli koje se tale ispod neke dogovorene temperature, primjerice 100°C. Za razliku od drugih kapljevina poput vode, čija je molekula dominantno elektrostatski neutralna, ionske tekućine su sastavljene od velikog udjela iona i kratkoživućih ionskih parova. Zbog ovakvog sastava još se nazivaju i tekućim elektrolitima, ionskim talinama, ionskim fluidima, taljenim solima i ionskim staklima.<sup>31</sup> U ionskim tekućinama ioni su loše koordinirani što rezultira njihovim taljenjem ispod 100 °C ili čak pri sobnoj temperaturi. Najmanje jedan ion ima delocirani naboj i jedan mora biti organske prirode čime se sprječava nastanak stabilne kristalne strukture.<sup>32</sup> Ionske tekućine pri sobnoj temperaturi (*room-temperature ionic liquids*, RTILs) su podskupina ionskih tekućina koje pri sobnoj temperaturi prelaze u kapljevito stanje. Kation kod ionskih tekućina je najčešće organska struktura s malo unutarnje simetrije. Kationski centar najčešće uključuje pozitivno nabijeni dušikov ili fosforni atom. S obzirom na kation ILs može se podijeliti u pet skupina (slika 17):<sup>31</sup>

- Peteročlani heterociklički prsten
- Šesteročlani heterociklički prsten
- Amonijevi, fosfonijevi i sulfonijevi kationi
- Imidazolijevi kationi s dodanim funkcijskim skupinama
- Kiralni kationi



Slika 17. Primjeri nekih kationa prisutnih u ionskim tekućinama po skupinama

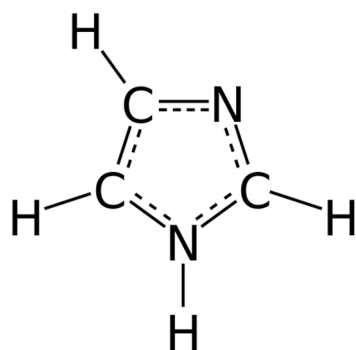
Anioni u ionskim tekućinama najčešće su anorganske prirode, a najčešće se javljaju:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{NTf}_2]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$  itd. Iako se ionske tekućine dizajniraju tako da većina svojstava ovisi o kationu, moguće je, izborom pravog aniona, prilagođavati njihova svojstva.<sup>31,32</sup> Osim već spomenutog da se tale pri niskim temperaturama ionske tekućine pokazuju i niski, gotovo zanemarivi tlak para, visoku temperaturnu stabilnost i fleksibilnost pri radu, jer s blagim izmjenama strukture lako se može utjecati na njihova fizikalna svojstva (polarnost, hidrofobnost, gustoću, aktivnost pri solvataciji, itd.).<sup>33</sup> Ionske tekućine imaju veliku budućnost u primjeni. Najčešće služe kao specifična „zelena“ otapala. Danas se sve više razmatraju nove primjene ovih stabilnih i ekološki prihvatljivih materijala. Neke od potencijalno novih primjena jesu:<sup>34,35</sup>

- Skladištenje plinova - njihov niski tlak para, termička stabilnost i sposobnost otapanja velikog broja različitih plinova čini ih idealnim za skladištenje i prijevoz plinova. Za razliku od današnje tehnologije stlačivanja i ukapljivanja plinova koja nosi brojne rizike kao opasnost od curenja i eksplozija spremnika, plinovi otopljeni u ionskim tekućinama nalaze se pri atmosferskom tlaku i izvlače se primjenom vakuuma.
- Farmaceutika - gotovo 50% komercijalnih farmaceutskih pripravaka su organske soli koje teško prolaze kroz membrane stanica organizma pa se danas farmaceutika okreće ka proizvodnji i primjeni tih lijekova u obliku ionskih tekućina. Kombinacijom farmaceutski aktivnog kationa s pogodnim aktivnim anionom moguće je dobiti ionske tekućine s dvije aktivne komponente. Farmaceutika istražuje i moguću primjenu ionskih tekućina kao otapala pri ekstrakciji aktivnih sastojaka iz prirodnih materijala.
- Prerada celuloze - celuloza ako organski polimer polisaharidne građe je netopljiva u polarnim otapalima i slabo topljiva u nepolarnim otapalima. Istraživanja su pokazala bolju topljivost u određenim ionskim tekućinama kao u 1-butil-3-metilimidazolijevom kloridu.
- Prerada prirodnog plina - razmatra se korištenje ionskih tekućina za čišćenje prirodnog plina od najčešće primjese a to je  $\text{CO}_2$ . Korištenjem specifičnog otapala i propuštanjem plina kroz to otapalo moguće je otopiti  $\text{CO}_2$  i dobiti čišće gorivo (smanjenje emisije  $\text{CO}_2$ ).<sup>26</sup>

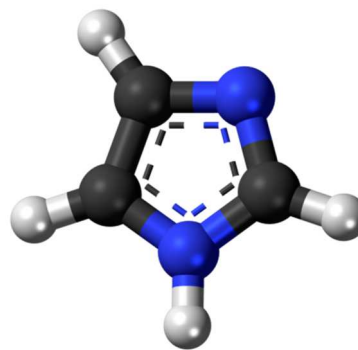


- Prerada nuklearnog goriva - korištenjem nekih ionskih tekućina moguće je ekstrahirati uran i druge fisijske metale i njihove okside nastale u reaktorima iz iskorištenog nuklearnog goriva.
- Solarna termalna energija - razmatra se korištenje ionskih tekućina u prijenosu i skladištenju toplinske energije u solarnim termalnim elektranama. Danas tu ulogu ima natrijev klorid no zbog visokog tališta ograničava upotrebu ove tehnologije na jako sunčana područja. Korištenjem ionskih tekućina omogućilo bi se iskorištavanje ove tehnologije na novim područjima. Tehnologija omogućava iskorištavanje sunčeve energije na način da se prikuplja specijalnim zrcalima i šalje na toranj sa spremnicima ispunjenim solima koje se tale te se talinom zagrijava voda za proizvodnju pare te u konačnici električne energije. Niža tališta ionskih tekućina omogućila bi lakši i sigurniji rad.<sup>34</sup>
- Reciklaža otpada - ionske tekućine mogu se koristiti u reciklaži sintetskih proizvoda, plastike i metala. One nude specifičnost pri odvajanju sličnih spojeva kao na primjer razdvajanje plastičnih materijala koji se trenutno ne mogu razdvajati ni reciklirati. Ovim bi se moglo zaustaviti za sada jedina rješenja, a to su spaljivanje i zatrpavanje otpada.
- Baterije - ionske tekućine mogu zamijeniti vodu kao elektrolit u metalo-plinskim baterijama. Zbog njihove slabe isparljivosti produljuje se životni vijek takvih baterija. Podržavaju i viši napon članka čak do 6 V (voda podržava 1,23V) tako omogućujući primjenu metala s većom količinom energije.<sup>33,34</sup>
- Apsorpcija ugljikova dioksida - razmatraju se kao apsorbensi za CO<sub>2</sub> gdje bi mogli zamijeniti amino spojeve koji se koriste za tu namjenu.<sup>26</sup>

Najproučavaniji kationi u ionskim tekućinama su oni bazirani na imidazolijevom prstenu.<sup>36-38</sup> Prikaz imidazolijevog kationa je na slici 18, a njegov prostorni raspored na slici 19. Imidazolijev prsten sadrži dva dušikova i tri ugljikova atoma povezana u peteročlani prsten s 2 nezasićene veze. Zbog posjedovanja 6  $\pi$ -elektrona imidazolijev prsten ponaša se kao aromatski spoj. Veoma je polaran i ima visoki dipolni moment što ga čini dobro topljivim u vodi. Ponaša se kao kiselina i baza što ga čini amfoternim.

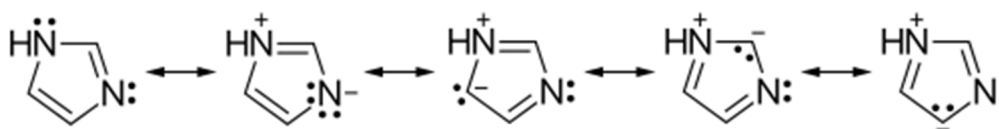


Slika 18. Prikaz imidazola



Slika 19. Prikaz imidazola u prostoru

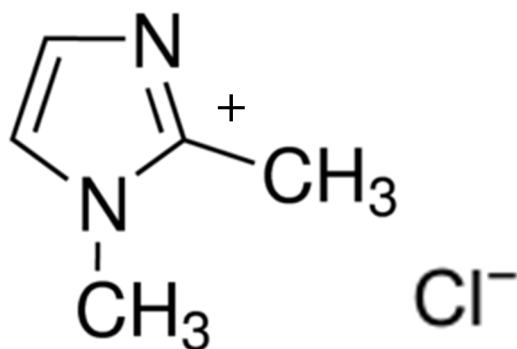
Zbog delokaliziranih  $\pi$ -elektrona ima brojne rezonantne strukture koje su prikazane na slici 20.



Slika 20. Rezonantne strukture imidazolijevog prstena

U ionskim tekućinama imidazolijev prsten gradi kation s pozitivnim nabojem na jednom dušiku. Osim naboja, na prstenu može se nalaziti do četiri skupine u obliku alkilnih lanaca. Najčešće se javljaju etilni, butilni, heksilni, oktilni i decilni lanac. Ovisno o duljini alkilnih lanaca u strukturi imidazolijevog kationa mijenjaju se fizikalna svojstva (točka tališta, viskoznost, konduktivnost itd.) koju njegove soli pokazuju. Gledajući gustoću, porastom duljine alkilnih lanaca do određene duljine, dolazi do smanjenja gustoće. Gledajući spareni anion, gustoća će porasti porastom molarne mase aniona. Druga svojstva poput toplinske stabilnosti prate ovaj trend. Toplinski kapacitet imidazolovih soli raste porastom temperature i porastom broja atoma u ionskoj tekućini. Razmatranjem ionskih tekućina pri sobnoj temperaturi (RTIL) baziranima na ovoj strukturi utvrđeno je da anion ima veću ulogu u stvaranju vodikovih veza u otopini dok imidazolijevi kationi stvaraju mali udio veza.

U ovom radu korištena ionska tekućina je 1,2-dimetilimidazolijev klorid. To je sol imidazolijeva kationa s dvije metilne skupine adirane na prvo i drugo mjesto na prstenu te kloridnog aniona (slika 21).



Slika 21. Prikaz 1,2-dimetilimidazolijevog klorida

Kemijska formula mu je  $C_5H_9ClN_2$  shematski se zapisuje kao  $[Mim]^+[Cl]^-$  ili jednostavnije  $MImCl$ . Spoj je novije sintetiziran i dalje je prisutno mnogo nepoznanica o njegovim fizikalnim i kemijskim svojstvima kao i o utjecaju na zdravlje i okoliš.<sup>39</sup>

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. MATERIJALI

Kemikalija korištena u eksperimentalnom radu je 1,2-dimetilimidazolijev klorid 98%-tne čistoće (Ionic Liquids Technologies) te redestilirana voda. Molarna masa 1,2-dimetilimidazolijevog klorida iznosi  $132,59 \text{ g mol}^{-1}$ . Spoj je krutina žute do svijetlo smeđe boje bez mirisa.<sup>39</sup>

### 2.2. PRIPREMA OTOPINA

1,2-dimetilimidazolijev klorid veoma je topljiv u vodi. Za provedbu eksperimenta pripremljene su vodene otopine 1,2-dimetilimidazolijevog klorida u rasponu molaliteta od približno 0,005 do približno  $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ . Svih 9 otopina pripremljeno je vaganjem uzorka i vode na analitičkoj vagi (Scaltec) točnosti  $\pm 0,0001 \text{ g}$ . Svi vagani podaci su zapisivani, a pravi molaliteti su dobiveni računskom korekcijom.

Prvo je pripremljena stock-otopina MImCl u vodi najvećeg molaliteta. Metodom razrjeđivanja pripremljene su otopine nižih molaliteta, vaganjem stock-otopine MImCl i redestilirane vode. Svi vagani podaci su zapisivani:  $G_1$ - masa stock-otopine i  $G_2$ - masa otapala (voda).

Izvod izraza potrebnih za vaganje masa stock-otopine i vode:

$$b \leftrightarrow 1000 \text{ g vode}$$

$$x \leftrightarrow 15 \text{ g vode} \Rightarrow x = b \frac{15}{1000}$$

$$\text{0,1} \leftrightarrow 1013,2591$$

$$b \frac{15}{1000} \leftrightarrow G_1$$

$$0,1G_1 = 1013,2591 \frac{15}{1000} b$$

$$G_1 = 151,9889b$$

$$1013,2591 \leftrightarrow 1000 \text{ g}$$

$$G_1 \leftrightarrow x$$

$$x = G_1 \frac{1000}{1013,2591}$$

$$G_2 = 15 - 0,9869G_1$$

Točni molaliteti su izračunati korištenjem izvedenog izraza:

$$b = \frac{0,103752 G_1}{G_2 + 0,986243286 G_1} \quad (63)$$

U tablici 5 dane su vrijednosti točnih molaliteta svih otopina prema izrazu (63).

Tablica 5. Molaliteti otopina (MImCl + voda)

Redni broj otopine	$b / \text{mol kg}^{-1}$
1	0,0056
2	0,0105
3	0,0210
4	0,0315
5	0,0421
6	0,0526
7	0,0631
8	0,0841
9	0,1052

## 2.3. MJERENJA GUSTOĆE OTOPINA

U eksperimentalnom radu korištena je denzitometrijska metoda ili metoda mjerenje gustoće pomoću oscilirajuće U-cijevi čiji je princip opisan u poglavlju (1.1.3.1). Korišteni uređaj je marke Anton Paar model DMA 4500M prikazan na slici 22.



Slika 22. Mjerač gustoće DMA 4500M (Anton Paar)

Ovaj uređaj spada među najpreciznije uređaje za mjerenje gustoće na tržištu i idealan je za korištenje u različitim znanstvenim i laboratorijskim istraživanjima. Uređaj omogućuje veoma jednostavan princip rada i kontrolu samog procesa mjerenja. Uređaj osim već spomenute oscilirajuće U-cijevi sadrži i integrirani referentni oscilator, platinsku Peltierovu termostatsku jedinicu te jedinicu za automatsku korekciju viskoznosti. Uređaj automatski vrši provjere punjenja U-cijevi uzorkom te nastale pogreške (najčešće mjehurići zraka) prijavljuje korisniku i dokumentira ih. Uređaj sadržava prikaz oscilirajuće U-cijevi i samo punjenje što omogućava provjeravanje događanja u samom uređaju.

Da bi se izvršilo mjerenje korištenjem DMA 4500M u uređaj se mora utisnuti približno 1 mL uzorka kroz za to predviđen ulaz. Uređaj elektronski pobuđuje senzor U-cijevi da istodobno titra na osnovnoj rezonantnoj frekvenciji i njenoj sekundarnoj frekvenciji. Referentni oscilator daje tempo oscilacijama, a mjere se karakteristike tih oscilacija. Oba oscilirajuća dijela nalaze se u izoliranoj posudi u toplinskom kontaktu. Ovakav smještaj omogućuje eliminaciju svih pogrešaka koje proizlaze iz temperaturnog stresa, a koje bi senzor mogao primijetiti. Pošto ovaj uređaj automatski ispravlja utjecaj viskoznosti iz mjerenja se može utvrditi gustoća s velikom točnošću. Tehnički podaci za uređaj dani su u tablici 6.

Tablica 6. Tehnički podaci uređaja DMA 4500M (Anton Paar)

<b>Mjerno područje</b>	Gustoće: 0 g cm <sup>-3</sup> do 3 g cm <sup>-3</sup>
	Temperature: 0°C – 90°C
	Tlak: 0 bar- 10 bar
<b>Točnost</b>	Gustoća: 0,00005 g cm <sup>-3</sup>
	Temperatura: 0,03 °C
<b>Ponovljivost</b>	Gustoća: 0,00001 g cm <sup>-3</sup>
	Temperatura: 0,01 °C
<b>Minimalna količina uzorka</b>	Oko 1 ml
<b>Mjerenje vremena po uzorku</b>	Oko 30 s

Mjerenje gustoće otopine (MImCl + vode) započinje utiskivanjem pripremljene otopine, pomoću šprice, u U-cijev denzitometra. Mjerenje je vršeno pri različitim temperaturama, počevši od 5 pa do 30°C, s korakom od 5°C. Između svake izmjene uzoraka uređaj je morao biti očišćen. Za čišćenje je korištena redestilirana voda te zrak koji uređaj automatski propuhuje kroz cijev koji služi za ispuhivanje zaostalih kapljica nakon čišćenja. Na početku svakog radnog dana uređaj je kalibriran prema specifikacijama proizvođača.<sup>40,41</sup>

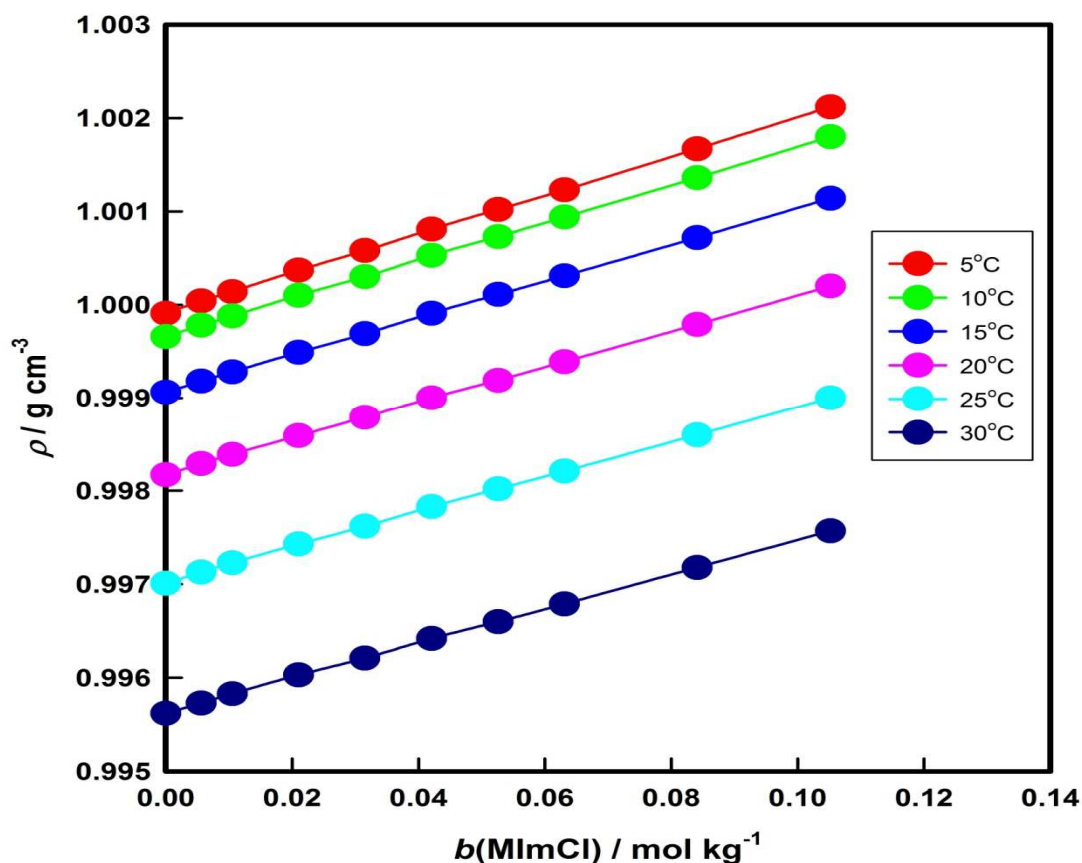
## 2.4. REZULTATI

### 2.4.1. EKSPERIMENTALNI PODACI

Mjerene gustoće otopina (MImCl + voda) pri svim radnim temperaturama prikazane su u tablici 7. Molaliteti ( $b$ ) otopina pretvoreni<sup>42</sup> su u množinske koncentracije ili molaritete ( $c$ ) primjenom relacije:

$$c = \frac{1000\rho b}{(1000 + bM_2)} \quad (64)$$

gdje je  $M_2$  molarne mase MImCl. Te su vrijednosti također dane u tablici 7. Na slici 23 prikazane su ovisnosti gustoće otopine (MImCl + voda) o molalitetu pri svim radnim temperaturama.



Slika 23. Ovisnost gustoće o molalitetu za sustav (MImCl + voda) pri različitim temperaturama



Tablica 7. Eksperimentalne gustoće ( $\rho$ ) kao funkcije molariteta ( $c$ ) otopina (MImCl + voda) pri različitim temperaturama ( $T$ )

$c / \text{mol dm}^{-3}$	$c^{1/2} / (\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$
$T=278,15 \text{ K}$		
0,0000	0,0000	0,99991
0,0056	0,0746	1,00004
0,0105	0,1025	1,00014
0,0210	0,1448	1,00037
0,0314	0,1773	1,00058
0,0419	0,2046	1,00081
0,0523	0,2286	1,00102
0,0627	0,2503	1,00123
0,0834	0,2887	1,00167
0,1040	0,3224	1,00212
$T = 283,15 \text{ K}$		
0,0000	0,0000	0,99966
0,0056	0,0746	0,99978
0,0105	0,1025	0,99988
0,0210	0,1448	1,00010
0,0314	0,1773	1,00030
0,0419	0,2046	1,00053
0,0523	0,2286	1,00073
0,0626	0,2503	1,00094
0,0833	0,2887	1,00136
0,1039	0,3224	1,00180
$T=288,15 \text{ K}$		
0,0000	0,0000	0,99906
0,0056	0,0746	0,99918
0,0105	0,1024	0,99928
0,0210	0,1448	0,99949
0,0314	0,1772	0,99969
0,0418	0,2045	0,99991
0,0522	0,2285	1,00011
0,0626	0,2502	1,00031
0,0833	0,2886	1,00072
0,1039	0,3223	1,00114

Tablica 7. (nastavak)

$c/\text{mol dm}^{-3}$	$c^{1/2}/(\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$	$\rho/\text{g cm}^{-3}$
$T=293,15\text{ K}$		
0,0000	0,0000	0,99817
0,0056	0,0746	0,99829
0,0105	0,1024	0,99839
0,0209	0,1447	0,99859
0,0314	0,1771	0,99879
0,0418	0,2044	0,99900
0,0522	0,2284	0,99919
0,0625	0,2501	0,99939
0,0832	0,2884	0,99979
0,1038	0,3221	1,00020
$T=298,15\text{ K}$		
0,0000	0,0000	0,99701
0,0056	0,0745	0,99713
0,0105	0,1023	0,99723
0,0209	0,1446	0,99743
0,0313	0,1770	0,99762
0,0417	0,2043	0,99783
0,0521	0,2283	0,99802
0,0625	0,2499	0,99821
0,0831	0,2883	0,99860
0,1036	0,3219	0,99900
$T=303,15\text{ K}$		
0,0000	0,0000	0,99562
0,0055	0,0745	0,99573
0,0105	0,1023	0,99583
0,0209	0,1445	0,99603
0,0313	0,1769	0,99621
0,0417	0,2042	0,99642
0,0520	0,2281	0,99660
0,0624	0,2498	0,99679
0,0830	0,2881	0,99718
0,1035	0,3217	0,99757

## 2.4.2. RAČUNSKI-VOLUMETRIJSKI PODACI

Iz gustoća danih u tablici 7 izračunati su prividni molarni volumeni ( $V_\Phi$ ) otopine (MImCl + voda) korištenjem jednadžbe (42). Parcijalni molarni volumen vode ( $\bar{V}_1$ ) i MImCl-a ( $\bar{V}_2$ ) izračunati su korištenjem sljedećih jednadžbi:<sup>12,13,43</sup>

$$\bar{V}_1 = \frac{M_1}{\rho_0} - \frac{M_1 b^{3/2}}{2000} \left( \frac{\partial V_\Phi}{\partial \sqrt{b}} \right)_{p,T,n_2} \quad (65)$$

$$\bar{V}_2 = \frac{\sqrt{b}}{2} \left( \frac{V_\Phi}{\partial \sqrt{b}} \right)_{p,T,n_1} + V_\Phi \quad (66)$$

s pomoću računalnog programa u Excelu. Vrijednosti  $V_\Phi$ ,  $\bar{V}_1$  i  $\bar{V}_2$  pri različitim temperaturama prikazane su u tablici 8.

Granična vrijednost prividnog molarnog volumena ( $V_\Phi^0$ ) i  $S_v$  MImCl u vodi određene su korištenjem Massonove jednadžbe (43). Parametri pravca  $V_\Phi^0$  i  $S_v$  određeni su metodom najmanjih kvadrata (vidi sliku 24) i dani su u tablici 9.

Ovisnost vrijednosti  $V_\Phi^0$  o temperaturi može se opisati polinomom drugog reda. Za ispitivani sustav (MImCl + voda) dobiven je sljedeći polinom:

$$V_\Phi^0 = -127,474 + 1,551 T - 0,0025 T^2 \quad (67)$$

Standardna devijacija polinoma (67) je  $\pm 0,04$ .

Tablica 8. Prividni i parcijalni molarni volumeni sustava (MImCl + voda)  
pri različitim temperaturama

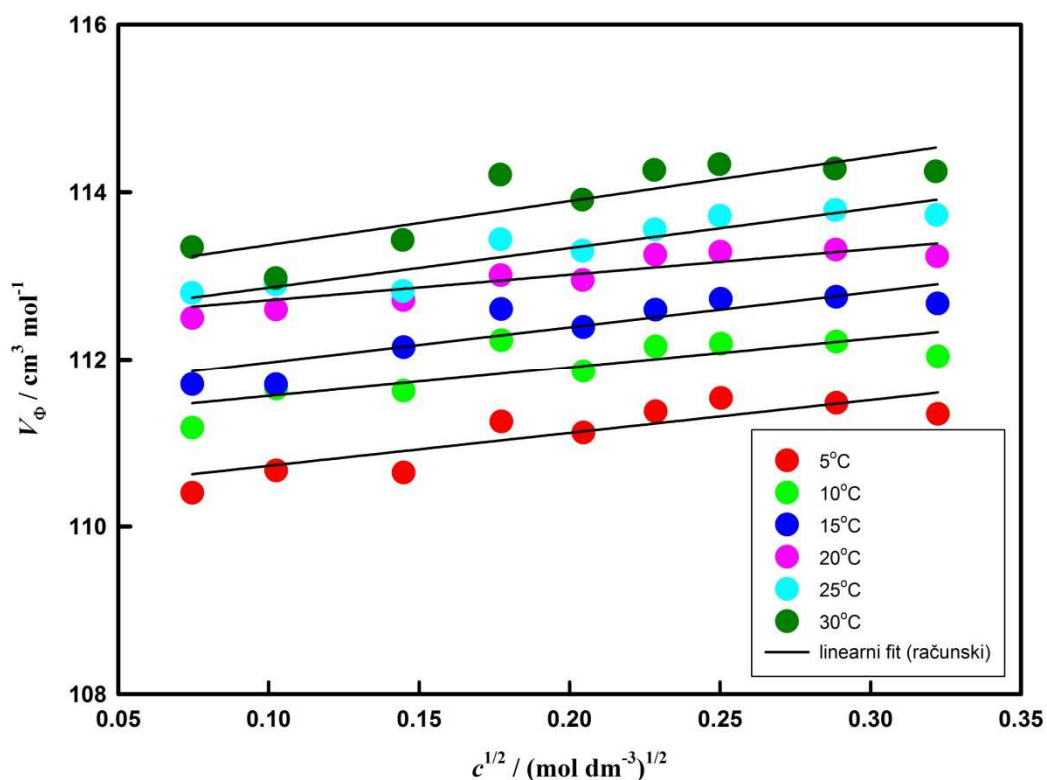
$c / \text{mol dm}^{-3}$	$V_{\Phi} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_1 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
T=278,15 K			
0,0056	109,369	18,017	109,621
0,0105	110,668	18,017	111,012
0,0210	110,642	18,016	111,129
0,0314	111,254	18,016	111,850
0,0419	111,120	18,016	111,810
0,0523	111,372	18,016	112,142
0,0627	111,532	18,016	112,376
0,0834	111,475	18,015	112,448
0,1040	111,345	18,015	112,434
T=283,15 K			
0,0056	111,179	18,021	111,307
0,0105	111,644	18,021	111,820
0,0210	111,619	18,021	111,868
0,0314	112,232	18,021	112,536
0,0419	111,859	18,021	112,211
0,0523	112,159	18,021	112,552
0,0626	112,192	18,021	112,623
0,0833	112,216	18,020	112,714
0,1039	112,039	18,020	112,596
T=288,15 K			
0,0056	111,232	18,032	111,441
0,0105	111,698	18,032	111,984
0,0210	112,152	18,032	112,556
0,0314	112,606	18,032	113,101
0,0418	112,391	18,032	112,964
0,0522	112,597	18,031	113,237
0,0626	112,727	18,031	113,428
0,0833	112,752	18,031	113,561
0,1039	112,671	18,030	113,576
T=293,15 K			
0,0056	111,312	18,048	111,598
0,0105	111,779	18,048	112,170
0,0209	112,712	18,048	113,265
0,0314	113,008	18,047	113,685
0,0418	112,952	18,047	113,735
0,0522	113,255	18,047	114,129
0,0625	113,289	18,047	114,247
0,0832	113,316	18,046	114,422
0,1038	113,235	18,046	114,473

Tablica 8. (nastavak)

$c/\text{mol dm}^{-3}$	$V_{\Phi}/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_1/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
T=298,15 K			
0,0056	111,417	18,069	111,768
0,0105	111,885	18,069	112,365
0,0209	112,820	18,069	113,499
0,0313	113,437	18,069	114,269
0,0417	113,300	18,068	114,262
0,0521	113,556	18,068	114,631
0,0625	113,719	18,068	114,897
0,0831	113,787	18,067	115,147
0,1036	113,731	18,066	115,252
T=303,15 K			
0,0055	113,345	18,094	113,344
0,0105	112,973	18,094	112,973
0,0209	113,431	18,094	113,430
0,0313	114,210	18,094	114,210
0,0417	113,912	18,094	113,911
0,0520	114,265	18,094	114,265
0,0624	114,333	18,094	114,333
0,0830	114,281	18,094	114,280
0,1035	114,250	18,094	114,249

Tablica 9. Parametri Massonove jednadžbe (43): odsječak pravca  $V_{\Phi}^0$  i nagib  $S_V$  sustava (MImCl + voda) u temperaturnom području od 278,15 K do 303,15 K te standardna devijacija pravca

$T/\text{K}$	$V_{\Phi}^0/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$S_V/\text{cm}^3 \text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-3/2}$	$\sigma$
278,15	110,33	3,94	$\pm 0,04$
283,15	111,21	3,46	$\pm 0,05$
288,15	111,54	4,21	$\pm 0,04$
293,15	112,41	3,05	$\pm 0,02$
298,15	112,39	4,73	$\pm 0,03$
303,15	112,85	5,24	$\pm 0,07$



Slika 24. Prividni molarni volumen prema  $c^{1/2}$  (Massonova jednađžba) za sustav (MImCl + voda) pri različitim temperaturama

Derivacijom polinomne funkcije (67):

$$E_{\Phi}^0 = \left( \frac{\partial V_{\Phi}^0}{\partial T} \right)_p = 1,551 + 2 \cdot (-0,0025) \cdot T \quad (68)$$

dobivena je granična prividna molarna ekspanzibilnost,  $E_{\Phi}^0$ . Vrijednost  $E_{\Phi}^0$  za ispitivane temperature u sustavu (MImCl + voda) dane su u tablici 10.

Tablica 10. Granična prividna molarna ekspanzibilnost pri različitim temperaturama

$T / K$	278,15	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15
$E_{\Phi}^0 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	0,119	0,135	0,110	0,085	0,060	0,035

### 3. RASPRAVA

U ovom radu vršena su ispitivanja volumetrijskih svojstava ionske tekućine temeljene na imidazolijevom kationu i kloridnom anionu. Spoj korišten u ovom radu bio je 1,2-dimetilimidazolijev klorid, MImCl. Mjerena je gustoća ( $\rho$ ) vodenih otopina MImCl pri šest različitih temperatura od 5 do 30°C korištenjem automatskog mjerača gustoće Anton Paar DMA4500 M (točnost mjerenja je  $\pm 0,00001 \text{ g cm}^{-3}$ ). Naime, za svaku radnu otopinu točno određenog molaliteta (vidi tablicu 5) i za sve radne temperature izmjerene su njihove gustoće. U tablici 7 navedene su te vrijednosti u funkciji molariteta i temperature, dok je na slici 23 grafički prikazana ovisnost vrijednosti  $\rho$  o molalitetu ( $b$ ) MImCl za pojedinu radnu temperaturu. Iz slike 23 vidi se da vrijednost  $\rho$  raste praktički linearno s porastom vrijednosti  $b(\text{MImCl})$  u vodi; s porastom temperature gustoća vodene otopine MImCl opada – te su promijene jače izražene od nižih prema većim vrijednostima temperature. Iz gustoća danih u tablici 7 izračunati su prividni molarni volumeni ( $V_\Phi$ ) vodene otopine MImCl korištenjem jednadžbe (42).<sup>3,7,8,12,13</sup> Parcijalni molarni volumen vode ( $\bar{V}_1$ ) i MImCl ( $\bar{V}_2$ ) izračunati su u Excelu<sup>12,13,43</sup> korištenjem izraza (65) i (66). Vrijednosti  $V_\Phi$ ,  $\bar{V}_1$  i  $\bar{V}_2$  pri različitim temperaturama sumirane su u tablici 8. Iz tablice 8 vidi se da se vrijednosti  $\bar{V}_1$  praktički ne mijenjaju s molaritetom pri stalnoj temperaturi. S druge strane, vrijednosti  $\bar{V}_2$  polagano rastu s porastom molaliteta.

Ovisnost vrijednosti  $V_\Phi$  o drugom korijenu iz molariteta ( $c^{1/2}$ ) za ispitivani sustav (MImCl + voda) pri radnim temperaturama prikazana je na slici 23; pri stalnoj koncentraciji vrijednost  $V_\Phi$  raste s temperaturom, a pri stalnoj temperaturi raste linearno s porastom koncentracije. Ta linearna ovisnost u literaturi je poznata kao Massonova jednadžba.<sup>3,7,38,43</sup> Parametri jednadžbe (43) su odsječak i nagib pravca; odsječak pravca je granična vrijednost prividnog molarnog volumena ( $V_\Phi^0$ ) a nagib pravca je interakcijski ion-ion parametar,  $S_V$ . Te su vrijednosti za ispitivani sustav (MImCl + voda) pri različitim temperaturama prikazane u tablici 9. Vrijednost  $V_\Phi^0$  pokazuje trend porasta s temperaturom. Interakcijski  $S_V$  parametar ima malu pozitivnu vrijednost te ukazuje na prisustvo slabih ionskih interakcija. Ovisnost vrijednosti  $V_\Phi^0$  o temperaturi opisana je polinomom drugog reda (vidi izraz (67)).

Derivacijom polinomne funkcije (67) u skladu s izrazom (68) dobivena je granična prividna molarna ekspanzibilnost,  $E_{\Phi}^0$ . Vrijednost  $E_{\Phi}^0$  za ispitivane temperature u sustavu (MImCl + voda) prikazane su u tablici 10. Pozitivne vrijednosti  $E_{\Phi}^0$  ukazuju da ispitivana ionska tekućina 1,2-dimetilimidazolijum klorid, MImCl unaprjeđuje strukturu vode (eng.: *structure making properties*) u skladu s literaturnim tumačenjem.<sup>3,8,12-14</sup>



## 4. ZAKLJUČCI

Na temelju mjerenja i dobivenih rezultata za ispitivani sustav (1,2-dimetilimidazolijev klorid + voda) mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Gustoća vodenih otopina MImCl opada s temperaturom, a raste s porastom koncentracije.
- Parcijalni molarni volumen vode ne pokazuje značajniju promjenu s koncentracijom.
- Parcijalni molarni volumen MImCl raste približno linearno s porastom koncentracije.
- Granični prividni molarni volumen MImCl raste s porastom temperature: jača solvatacija (ion-otapalo međudjelovanje) je pri višoj temperaturi.
- Vrijednost Massonovog interakcijskog koeficijenta,  $S_V$  (ion-ion međudjelovanje) je pozitivna pri svim temperaturama.
- Dobivene vrijednosti za graničnu prividnu molarnu ekspanzibilnost,  $E_\Phi^0$  pozitivne su u cijelom temperaturnom području te ukazuju da ispitivana ionska tekućina (MImCl) pokazuje svojstvo unaprijeđenja strukture vode.

## 5. LITERATURA

1. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Solution#Proportions> (15.7.2012.)
2. V. *Martinac*, Termodinamika, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2015, str. 1 –11.
3. B. B. *Gurung*, M. N. *Roy*, Solute-Solvent Interactions in Industrially Important Solvent Media, VDM Verlag Dr. Müller, Saarbrücken, 2010, str. 29 – 39.
4. URL: <http://www.colby.edu/chemistry/PChem/lab/PartMolalV.pdf> (30.7.2016.)
5. URL: [www.chem.arizona.edu/~salzmar/480a/480ants/mixpmqis/mixpmqis.html](http://www.chem.arizona.edu/~salzmar/480a/480ants/mixpmqis/mixpmqis.html) (30.7.2016.)
6. URL: <http://www.le.ac.uk/chemistry/thermodynamics/pdfs/500/Topic0250.pdf> (30.7.2016.)
7. B. *Adam*, K. *Zdzislaw*, R. *Tomaš*, Volumetric studies of aqueous solutions of monosodium salts of some aliphatic dicarboxylic acids at 298.15 K. A new method of data analysis, J. Mol. Liquids **178** (2013) 94 – 98.
8. M. *Vraneš*, A. *Tot*, St. *Armaković*, S. *Armaković*, S. *Gadžurić*, Structure making properties of 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium chloride ionic liquids, J. Chem. Thermodynamics **95** (2016) 174 – 179.
9. P. A. *Tipler*, G. *Mosca*, Physics for Scientists and Engineers, Vol. 1, Worth Publishers, New York, 2008.
10. URL: <http://physics.info/expansion/> (6.8.2016.)
11. URL: <http://physics.info/expansion/summary.shtml> (6.8.2016.)
12. R. *Tomaš*,\* A. *Tot*, M. *Bešter-Rogač*, Density studies on ion-ion and ion-solvent interactions of aqueous solutions of imidazolium chloride ionic liquids [MIm][Cl] and [BMIm][Cl] at different temperatures, \*Usmeno izlaganje, 26<sup>th</sup> EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Institute of Applied Synthetic Chemistry, Beč, 2016, str. 138.
13. M. *Vraneš*, St. *Armaković*, A. *Tot*, S. *Papović*, N. *Zec*, S. *Armaković*, N. *Banić*, B. *Abramović*, S. *Gadžurić*, Structuring of water in the new generation ionic liquid – Comparative experimental and theoretical study, J. Chem. Thermodynamics **93** (2016) 164 – 171.
14. L. G. *Hepler*, Thermal expansion and structure in water and aqueous solutions, Can. J. Chem. **47** (1969) 4613 – 4617.

15. *W. P. Mason (ur.)*, Properties of Gases, Liquids, and Solutions: Principles and Methods, Vol. 2 – dio A, Academic Press Inc., New York, 1965., str. 351-373.
16. *P. Frauenfelder, P. Huber*, Introduction to Physics: Mechanics, Hydrodynamics Thermodynamics, Vol.1, Ernst Reinhart Verlag, Basel, 1965., str. 244-333.
17. *H. Jürgen Hinz*, Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology, Vol. 1, Springer-Verlag , Berlin Heidelberg, 1986., str. 129-147.
18. URL: <http://www.jove.com/science-education/10082/determining-the-density-of-a-solid-and-liquid> (8.8.2016.)
19. *AZoM*, Volume and Density Definitions and Determination Methods - Supplier Data By Micromeritics, Azo Materials, 2006.
20. URL:[http://www.webassign.net/labsgraceperiod/ucscgencheml1/lab\\_1/manual.html](http://www.webassign.net/labsgraceperiod/ucscgencheml1/lab_1/manual.html) (11.8.2016.)
21. URL:[http://www.mt.com/us/en/home/supportive\\_content/product\\_information\\_faq/Comparison\\_measuring\\_methods\\_for\\_DERE.html](http://www.mt.com/us/en/home/supportive_content/product_information_faq/Comparison_measuring_methods_for_DERE.html) (11.8.2016.)
22. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Solvent> (13.8.2016.)
23. URL:[http://pms.iitk.ernet.in/wiki/index.php/Classification\\_of\\_Solvents](http://pms.iitk.ernet.in/wiki/index.php/Classification_of_Solvents) (13.8.2016.)
24. *N. Cheremisinoff*, Industrial Solvents Handbook, 2<sup>nd</sup> Edition, Marcel Dekker Inc., 2003.
25. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Solvent\\_models](https://en.wikipedia.org/wiki/Solvent_models) (14.8.2016.)
26. *T.M. Letcher*, Developments and Applications in Solubility, RSC Publishing, Cambridge, 2007., str. 19-29, 41-55, 131-147, 153-168
27. URL:<https://www.khanacademy.org/science/biology/water-acids-and-bases/hydrogen-bonding-in-water/a/water-as-a-solvent> (14.8.2016.)
28. URL:<https://www.boundless.com/biology/textbooks/boundless-biology-textbook/the-chemical-foundation-of-life-2/water-51/water-s-solvent-properties-285-11418/> (14.8.2016)
29. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Water\\_model](https://en.wikipedia.org/wiki/Water_model) (15.8.2016.)
30. *F. Franks*, Water A Comprehensive Treatise, Vol. 4, Aqueous Solutions of Amphiphiles and Macromolecules, Plenum Press, 1975., str. 1-36.
31. *B. Kirchner(ur.)*, Topics in Current Chemistry: Ionic Liquids. Vol. 290, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009, str. 185 – 207.
32. *S. T. Handy*, Ionic Liquids – Classes and Properties, InTech, Rijeka, 2011.

33. M.A.Navara, Ionic liquids as safe electrolyte components for Li-metal and Li-ion batteries, *Materials Research Soc.***38** (2013) 548–552.
34. A. Matic, B. Scrosati, *Guest Editors*, Ionic liquids for energy applications, *MRS Bulletin* **38** (2013) 533–537.
35. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic\\_liquids](https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_liquids) (15.8.2016.)
36. URL: <http://www.organic-chemistry.org/topics/ionic-liquids.shtm> (16.8.2016.)
37. R.L. Gardas, D.H. Dagade, J.A.P. Coutinho, K.J. Patil, Thermodynamic Studies of Ionic Interactions in Aqueous Solutions of Imidazolium-Based Ionic Liquids [Emim][Br] and [Bmim][Cl], *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 3380–3389.
38. R.L. Gardas, D.H. Dagade, S.S. Terdale, J.A.P. Coutinho, K.J. Patil, Acoustic and volumetric properties of aqueous solutions of imidazolium based ionic liquids at 298.15 K, *J. Chem. Thermodynamics* **40** (2008) 695–701.
39. Material Safety Data Sheet, 1,2-dimethylimidazolium Chloride, 2011, Ionic Liquids Tehnologies.
40. URL:<http://www.anton-paar.com/us-en/products/details/density-meters-dma-generation-m/> (29.8.2016)
41. Instruction manual DMA 4500M, DMA 4500M and DMA 5000M, Anton Paar, Graz, 2012.
42. R. Tomaš, T. Jovanović, M. Bešter-Rogač, Viscosity B-Coefficient for Sodium Chloride in Aqueous Mixtures of 1,4-Dioxane at Different Temperatures, *Acta Chim. Slov.* **62** (2015) 531–537.
43. S. Dožić, M. Vraneš, S. Gadžurić, Volumetric properties of ammonium nitrate in N-methylformamide, *J. Mol. Liquids* **193** (2004) 189–193.